

國立中山大學物理研究所

碩士論文

Department of Physics National Sun Yat-sen University Master Thesis

M 面氮化銦鎵發光二極體元件製程與分析

Fabrication and Analysis of m-InGaN Light-Emitting-Diodes

研究生:周宗毅

Tsung-Yi Chou

指導教授:杜立偉 博士

Dr. Li-Wei Tu

中華民國 100 年7月

July 2011

教務處學生學位考試成績維護

	國立中山大學研究生學位論文審定書
	本校物理學系碩士班
	研究生周宗毅(學號:M982030016)所提論文
Fabrica	M面氮化銦鎵發光二極體元件製程與分析 tion and Analysis of m-plane InGaN Light Emitting Diodes
於中華民	、國 \○○ 年 7 月 < 日經本委員會審查並舉行口試, 符合碩士學位論文標準。
學位考	試委員簽章:
召集人	陳永松 野東京(本名 委員杜立偉 1273)
委員	郭萬銓 37 多化 委員鄭德俊 41618
委 員	馮世維 选 世 經 委 員
	指導教授(杜立偉) 【子子子】(簽名)

誌 謝

還記得剛進實驗室2009暑假,碰巧遇到開 chamber,接著 baking。 那時候大家對於開 chamber 手忙腳亂,充滿未知數的研究所生活就此 展開;兩年的研究所生活裡,首先要非常感謝<u>杜立偉</u>博士在專業知識 上給予諸多的建議與指導,讓我接受到非常紮實訓練與邏輯思考,加 強自己所不足部分,並學會解決許多事情的方法,老師謝謝您。

在 Group meeting 中要謝謝<u>陳永松</u>老師與<u>鄭德俊</u>老師,非常大方 的給予指教;博士班學長<u>林員梃、曾柏翰、張菁文</u>,畢業學長<u>何承穎</u>, <u>梁庭瑋、李東霖、李冠樺、江書宇、謝閱豐、顏偉俊</u>,在實驗方面的 指導、經驗傳承與分享;還有這些日子以來一起努力的夥伴<u>江偉揚、 鄭凱尹、彭鋐瑀、張筑雅、黃兆偉、王均浩、王湘富、王銘崧</u>;還有 學弟陳廷鴻、鄧宗瑋與學妹徐詩雅,在實驗上的支援與幫忙。博士後 研究員 <u>Paritosh Wadekar</u> 感謝他熱心解決在研究上遇到的困惑與麻 煩,還有實驗室助理藍國方小姐,幫我們處理實驗室行政事務。

最後要感謝我的家人,感謝你們在背後默默的付出與支持,讓我 順利完成碩士學業,兩年的研究所生活在民國一百年畫下句點,再次 感謝過去曾經幫助過我的每一個人。

3

摘 要

在這篇論文中,我們將成長m面氮化銦鎵藍光發光二極體,並 探討其光電特性。首先,利用電漿輔助分子束磊晶在m面藍寶石基 板上,成長m面氮化鎵薄膜。在成長的過程中,V/III比與成長溫度 是最重要的因素,藉由調變這兩種參數,成長出品質較好的薄膜。

在成長藍光發光二極體中,銦在氮化銦鎵中的含量是相當重要, 銦與鎵的比例會影響能隙大小與發光波長,所以在調整成長溫度、 Ⅴ/Ⅲ比、銦與鎵的比例,必須兼顧薄膜品質與發光波長。

薄膜之結構特性是使用 X 光繞射儀觀測,結果顯示氮化鎵是沿 著 m 面成長(條紋沿 a 軸方向)。由陰極發光光譜圖,可知氮化銦鎵之 發光波長位於藍光波段內。

M 面氮化銦鎵藍光發光二極體,以X 光繞射光譜儀及電子背向 散射繞射分析晶向。藉由透明導電層(transparent con-ductive layer, TCL):薄金屬式透明導電層,Ni(鎳)/Au(金)雙金屬薄層,此種透明 導電層主要是利用金屬的導電性,可以有效地分散電流。經由製程後 氮化鎵發光二極體,量測其不同電流下之電致螢光光譜及偏極化之電 致螢光光譜,電流電壓特性之關係。

關鍵詞:發光二極體、氮化銦鎵、非極化、m 面藍寶石基板

Abstract

Pure m-plane p-GaN/InGaN/n-GaN on the m-sapphire grown by plasma assisted molecular beam epitaxy (PAMBE) had been achieved. V/III ratio of the first layer m-plane GaN is 20 and growth temperature is 665 °C. V/III ratio and the growth temperature are the most important factors in the growth sequence. M-InGaN film with better crystal quality was grown successfully by tuning these two factors. We have obtained a narrow window for epitaxial growth of m-plane InGaN/GaN on m-sapphire at 450 °C. The striated surface is along (11<u>2</u>0) a-axis direction of m-InGaN epilayer. As the growth temperature is increased further to 550 °C, there is no InGaN signal from x-ray diffraction (XRD). We study the effect of growth condition on the structural properties and morphology of these films using high-resolution x-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: nonpolar, m-plane sapphire, GaN, light emitting diodes



目 錄
摘 要i
Abstract ii
第一章 序論1
1.1 文獻回顧1
1.2 非極性面發光二極之優勢4
量子侷限效應(Quantum-confined Stark Effect)4
螢光之偏極化特性8
1.3 目前成長 m 面 GaN 之進展11
第二章 儀器介紹13
2.1 分子束磊晶 Plasma assisted molecular beam epitaxy (PAMBE)
2.2 掃描式電子顯微鏡 Scanning Electron Microscopy (SEM)18
2.3 X 光繞射儀 X-ray Diffraction(XRD)20
2.4 感應耦合式電漿(Inductively-Coupled-Plasma, ICP)21
2.5 電子槍蒸鍍機 Electron beam (E-beam)23
第三章 m-GaN與 InGaN 薄膜成長25
3.1 成長前之基板處理25
3.2 M 面 GaN 薄膜之成長27
3.3M 面 InGaN 薄膜之成長37

•••

第四章 M 面 P-I-N 發光二極體成長與元件製作流程47
4.1 M 面 p-GaN/InGaN/n-GaN 發光二極體之成長47
4.2 發光二極體元件製程54
4.2.1 氮化銦鎵樣品結構54
4.2.2 高台製作(Mesa)55
4.2.3 蝕刻高台(Etching Mesa)58
4.2.4 n 型電極製作59
4.2.5 p 型電極製作60
第五章 發光二極體元件量測與分析67
5.1 M 面發光二極體之量測與分析67
5.2 電性與光性量測69
第六章 結論75
參考文獻

圖 目 錄

圖 1.2-1 (a)沿 c 軸[0001]極化方向成長之量子井結構與能帶示意圖。
(b)沿 a 軸[1120]非極化方向成長之量子井結構與能帶示意圖 [25]6
圖 1.2-2 氮化鎵烏采結構,右邊為非理想狀況下之極化[26]6
圖 1.2-3 InGaN/GaN 磊晶成長示意圖 (a)應變前(b)應變後
圖 1.2-4 C 面 InGaN 發光二極體變電流之 EL 量測 [27]7
圖 1.2-5 M 面 InGaN 發光二極體 EL 與 PV 之量測 [28]7
圖 1.2-6 Hexagonal 結構之 GaN 單位晶胞 [29]10
圖 1.2-7 Wurtzite 結構 InGaN 之電子能帶圖 [30]10
圖 2.1-1 電漿輔助分子束磊晶系統概要圖 (Veeco Applied EPI 930)15
圖 2.1-2 位於 CAR 上的離子真空計16
圖 2.1-3 Continuous Azimuthal Rotation (CAR)16
圖 2.1-4 反射式高能電子繞射儀 (a)電子槍 (b)螢光屏幕17
圖 2.2-1 掃描式電子顯微鏡概要圖19
圖 2.3-1 X 光對晶體繞射示意圖
圖 2.4-1 感應耦合式電漿原理
圖 2.5-1 電子束蒸鍍原理示意圖
圖 2.5-2 坩鍋水冷示意圖

圖	3.1-1 基板固定之方式與順序	.26
圖	3.2-1 樣品示意圖	.27
圖	3.2.1-1 N/Ga 比為 20 之 GaN 薄膜(a)表面(X1000) (b)側面	.28
圖	3.2.1-1 N/Ga 比為 20 之 GaN 薄膜 (a)表面(X4000) (b)EDX	.29
圖	3.2.1-2 N/Ga 比為 30 之 GaN 薄膜(a)表面(X1000) (b)側面	.29
圖	3.2.1-2 N/Ga 比為 30 之 GaN 薄膜 (a) 表面(X4000) (b)EDX	.29
圖	3.2.1-3 N/Ga 比為 30 之 GaN 薄膜(a)表面(b)側面	.31
圖	3.2.1-4 N/Ga 比為 20 之 GaN 薄膜(a)表面(b)側面	.31
圖	3.2.2-1 Sample A XRDθ/2θscan	.33
圖	3.2.2-2 Sample A Rocking curve	.33
圖	3.2.2-3 Sample B XRDθ/2θscan	.34
圖	3.2.2-4 Sample B Rocking curve	.34
圖	3.2.2-5 Sample C XRDθ/2θscan	.35
圖	3.2.2-6 Sample C Rocking curve	.35
圖	3.2.2-7 Sample D XRDθ/2θscan	.36
圖	3.2.2-6 Sample D Rocking curve	.36
圖	3.3-1 樣品示意圖	.38
圖	3.3-2 氮化物之能隙與晶格常數對應圖	.38
圖	3.3-3 SampleE 之 InGaN 薄膜 SEI(a)表面(X1000) (b)側面	.39

圖 3.3-4 SampleE 之 InGaN 薄膜(a)SEI 表面(X4000) (b)以 EDS 分析表
面金屬成分
圖 3.3-5 Sample E XRD $\theta/2\theta$ scan
圖 3.3-6 Sample E 陰極發光光譜40
圖 3.3-7 Sample F 之 InGaN 薄膜 SEI (a)表面(X1000) (b)側面41
圖 3.3-9 Sample F XRD θ/2θscan
圖 3.3-10 Sample F 陰極發光光譜42
圖 3.3-11 Sample G 之 InGaN 薄膜 SEI (a)表面(X1000) (b)側面43
圖 3.3-11 Sample G 以 EDS 分析表面金屬成分
圖 3.3-12 Sample G XRD θ/2θscan
圖 3.3-13 Sample G 陰極發光光譜44
圖 3.3-14 Sample H 之 InGaN 薄膜 SEI (a)表面(X1000) (b)側面45
圖 3.3-15 Sample H XRD θ/2θscan
圖 3.3-13 Sample H 陰極發光光譜46
圖 4.1-1 p-i-n 結構樣品示意圖47
圖 4.1-2 SampleI 之 p-i-n 薄膜 SEI(a)表面(x1000)(b)側面48
圖 4.1-3 SampleI 以 EDS 分析表面金屬成分
圖 4.1-4 Sample I XRD θ/2θscan
圖 4.1-5 Sample I 陰極發光光譜

圖 4.1-6 SampleJ 之 p-i-n 薄膜 SEI(a)表面(x1000)(b)側	面50
圖 4.1-7 SampleJ 以 EDS 分析表面金屬成分	50
圖 4.1-8 Sample J XRD $\theta/2\theta$ scan	51
圖 4.1-9 Sample J 陰極發光光譜	51
圖 4.1-10 Sample K 之 p-i-n 薄膜 SEI(a)表面(x1000)(b)	則面52
圖 4.1-11 Sample K 以 EDS 分析表面金屬成分	52
圖 4.1-12 Sample K XRD θ/2θscan	53
圖 4.1-13 Sample K 陰極發光光譜	53
圖 4.2-2 樣品結構材料示意圖	55
圖 4.2-1 製程步驟流程圖(樣品側面圖)	62
圖 4.2-3 高台製作流程圖	63
圖 4.2-4 蝕刻高台流程圖	64
圖 4.2-5 n 型電極製作流程圖	65
圖 4.2-6 p 型電極製作流程圖	66
圖 5.1-1 Sample J XRD $\theta/2\theta$ scan	67
圖 5.1-2 利用 EBSD 判定晶向 (a) wurztite 結構示意圖	(b) p-type GaN
表面形貌	68
圖 5.2-1 M-LEDs 製程前電壓-電流曲線圖	69
圖 5.2-2 M 面發光二極體電致螢光(50 mA; 11.05V)	70

圖	5.2-3 M-LEDs 製程後電壓-電流曲線圖71
圖	5.2-4 M 面 LEDs 注入不同電流之 EL 光譜圖72
圖	5.2-5 M 面 LED 量測 EL 光譜實際圖72
圖	5.2-6 M 面 LEDs 之 EL 偏極化光譜圖,從 0°到 90°73
圖	5.2-7 M 面 LEDs 之 EL 偏極化光譜圖,從 90°到 180°74
圖	5.2-8 M 面 LEDs 之 EL 偏極化光積分結果與角度之關係

表目錄

表 1.3-1 於不同基板成長之 m 面氮化物	12
表 3.2-1 依不同 V/III 比例與成長溫度成長的 m-GaN 成長條件	27
表 3.3-1 第一層 GaN 磊晶層之成長參數	37
表 3.3-2 第二層 InGaN 磊晶層之成長參數	37
表 4.1-1 Sample I 成長參數(A052300b)	47
表 4.1-2 Sample J 成長參數(A052300b)	50
表 4-1-3 Sample K 成長參數(A052300c)	52
表 5.1-1 Sample J p-i-n 結構之樣品成長參數	67

第一章 序論

1.1 文獻回顧

發光二極體之研究到現在已有三十多年的歷史,但是藍光 發光二極體的進度非常緩慢,可以製作藍光發光二極體的材料有 碳化矽(SiC),氮化鎵(GaN)等材料,但由於SiC是間接能隙半導體, 很難得到高亮度的發光二極體,而GaN是直接能隙的半導體,GaN具 有直接能隙、良好的導熱性、高崩潰電壓、以及可與氮化鋁(AIN)及 氮化銦(InN),經由調配In和Ga之比例在可見光區形成一連續光譜, 所以在光電元件與電子元件上受到非常大的重視。

在1983年,Yoshida)首先在藍寶石(sapphire)基板上先用高溫成長 氮化鋁(AIN)做為緩衝層[1],並在其上成長GaN時即可獲得表面較均 匀的單晶。之後,Akasaki)等人發現以有機金屬氣相沉積法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition) (MOCVD或OMVPE)在低溫約 600°C均匀的成長一層薄的AIN,並在其上以高溫約1000°C左右成長 GaN就可以得到表面平坦的單晶 [2]。1991年日亞公司(Nichia Co.)研 究員Nakamure) 改用低溫先成長一非晶體氮化鎵做為緩衝層(buffer layer)[3],再以高溫成長氮化鎵時可得到表面平坦如鏡面的單晶。

在 1989 年, Akasaki 等人首先在 GaN 成長時,將鎂(Mg)摻雜進去,並且利用電子束照射得到 p 型 GaN [4]。1993 年, Nakamura 用

高溫加熱的方法,將 Mg-H 中的氫分離, Mg 受子被活化而產生低阻 抗的 p 型 GaN [5]。並且發現在約 700℃熱退火,也可以將氫去除, 使 Mg 活化獲得高濃度之 p 型 GaN。因為以上兩種技術之突破,日亞 公司在 1993 年成功開發出光度為一燭光之藍光發光二極體[6]。

在 1996 年, Amano [7]和 Chichibu [8]在 Electronic Materials Conference (Santa Barbara, California, U. S. A.) 指出,具量子井結構的 c 面氮化銦鎵(InGaN)光電元件,因為量子侷限效應(quantum-confined Stark effect, QCSE),使其發光效率降低。為此,wurtzite 結構的 GaN 材料,以非極性方向當作元件成長面的技術受到各方的注重,並且利 用此方式欲將 QCSE 降至最低。早期開始研究 GaN 光學特性有 Dingle [9]等人。1996 年,Horino 成功的將非極化 m 面 GaN 薄膜成長於 m 面 SiC 基板上 [10-12],他們也證實了在側向平面會測量到非等向性 光致螢光(photoluminescence, PL)的結果。

在 2000 年, 非極化面量子井結構的優勢首先被提出 [13]。因此, Sun [14]、Rau [15]、Koida [16]等人藉由 PL 探究量子井的光學特性。 Nam 則是對 c 面氮化鋁鎵(AlGaN)進行一連串的光學極化特性之研究 [17]。

2004 至 2005 年間,有些團隊發表了成長非極化面發光二極體的 異質結構 [18-20]。2005 年,Gardner 量測到在 m 面 SiC 上的 m 面發 光二極體具有非等向性電致螢光(Electroluminescence, EL)之特性 [21]。Nakamura、DenBaars [22-24]等人致力於研究極化面與半極化面 的發光二極體。儘管偏振激發光的特性引起各方的高度興趣,但因 m 面磊晶品質無法像 c 面來的那麼好,加上光輸出效率較低落,所以使 得研究 m 面發光二極體的進度緩慢。

1.2 非極性面發光二極之優勢

量子侷限效應(Quantum-confined Stark Effect)

在InGaN發光二極體發展的歷史當中,量子井結構佔了非常重要 之地位,然而量子井結構面臨極大之挑戰。以極性方向成長之量子井 結構,必定會遇到之問題,即是量子侷限效應QCSE(圖1.2-1)。 因為氮化銦鎵之晶格常數較氮化鎵大,氮化鎵受到其壓縮應力作用的 影響,會產生壓電性極化主導整個材料內部極化效應,其實III-V族 烏采(wurtzite)結構的氮化合物中,存在著極化場(Polarization,P)的效 應現象,此極化場的來源有兩種如下:

(1) 自發性極化(Spontaneous polarization, Psp) :

烏采結構是由兩種晶格常數比例(633.138=a/=c8/3=u)之六方晶格 結構(hexagonal closed-packed, hcp)所組成。此結構包含了2 個六方晶 格,其中一個沿著c 軸方向平移了約u=8/3,但是由於GaN、InN、AIN 本身晶格常數不同於一般理想烏采結構之比例數,所以造成Ga 原子 與N 原子在晶格裡會呈現非對稱性的分佈(圖1.2-2),在不考慮其它應 力的作用下,GaN 晶體本身就帶有極性,此為自發性極化現象。所 以在成長過程中,此現象在每一層磊晶層皆存在著。

(2) 壓電性極化(Piezoelectric polarization, Ppe):

GaN、InN、AIN 彼此晶格常數(lattice constant)差異較大,所以

在成長薄膜時會因為材料晶格常數不匹配(mismatch) 產生應力 (strain),而有壓電性極化產生。一般來說,在同質介面(homogeneous) 或是已經釋放應力的磊晶層裡,都不會觀察到有壓電性極化的情形。 當成長InGaN/GaN 量子井時,因為InGaN 的晶格常數較GaN 大,所 以存在InGaN/GaN 量子井中的是壓縮應力圖(1.2-3), 若InN 的含量 越高,晶格不匹配的所產生的應力程度越大,使得在量子井中其壓電 場愈大。此壓電場,會導致量子井內的價帶與導帶傾斜,而價帶與價 帶越是傾斜,會讓原本累積在量子井當中的電子、電洞越是分開侷限。 此時電子、電洞之波函數重疊的區域變得較小,復合機會降低,復合 所放出之光子數減少,所以量子井結構之發光效率降低。而沿著a軸 [1120]或m轴[1100]非極性方向為成長方向時,因為其內部極化場與 成長方向垂直,在量子井結構裡,在成長方向將不會有受到應力而產 生的極化場。故電子、電洞分佈不會被分開侷限,沿非極化方向成長 量子井結構之發光效率,將不會受內部極化場的影響而降低。當注入 電流時,以極化方向成長之元件,其螢光會因為注入電流越大時,使 得螢光波段產生藍移現象(圖1.2-4)。而在以非極化方向成長之元件, 則不會因為電流增大時,螢光波段產生藍移現象(圖1.2-5)。

5



圖 1.2-1 (a)沿 c 軸[0001]極化方向成長之量子井結構與能帶示意圖。

(b)沿 a 軸[1120]非極化方向成長之量子井結構與能帶示意圖 [25]



圖 1.2-2 氮化鎵烏采結構,右邊為非理想狀況下之極化[26]



圖 1.2-3 InGaN/GaN 磊晶成長示意圖 (a)應變前(b)應變後



圖 1.2-4 C 面 InGaN 發光二極體變電流之 EL 量測 [27]



圖 1.2-5 M 面 InGaN 發光二極體 EL 與 PV 之量測 [28]

螢光之偏極化特性

GaN 之電子能帶結構反映出其晶體結構特性,GaN 之導電帶 是由 Ga 原子提供的 4s 軌域所組成,因此,處於激發態之電子在真實 空間裡是等向性的。價電帶是由 N 原子提供的 2p 軌域所組成,在自 由空間裡,三個互相垂直之 p (px, py, pz) 軌域為簡併態。圖 1.2.6 為 Hexagonal 結構之 GaN 單位晶胞,定義常見之卡氏座標系,a 軸為 x 軸,m 軸為 y 軸, c 軸為 z 軸。

- (1) 在 c 面 sapphiret 成長 InGaN/GaN:因為有內建電場的影響, |Z>
 態 (p_z軌域) 將被獨立出來,與另外兩能態不為簡併態,而|X>、
 |Y>態(p_x, p_y軌域) 仍為簡併態。|Z>態形成之次能帶,稱之為 crystal-field-splitting hole band (CH band),此能態之能量與另外兩 能態不同,在Г點(k=0處)稱之為crystal field splitting energy (Δ_{cr})。
 因為電子自旋與軌道之耦合,若電子自旋與軌道極化向量方向相 同,產生|X+iY,↑>態(或是|X-iY,↓態>),此能態會形成 heavy hole
 band (HH band);若電子自旋與軌道極化向量方向相反,產生|X
 +iY,↓>態(或是|X-iY,↑態>),能態會形成 light hole band (LH band)。如圖 1.2-7 所示
- (2) 在 m 面 sapphiret 成長 InGaN/GaN:因為晶格不匹配所造成的壓 應力方向是在 X-Z 平面上,也就是說壓應力是沿著 a 軸和 c 軸,

此壓應力會在Y軸上感應出張應力,所以|X>、|Y>態(px, py 軌域) 會有不同的能階。|X>、|Z>態分開的原因是,沿a方向的壓應力 大於沿c方向的壓應力,且|X>、|Z>態會隨著壓應力越大而分的 越開。

以m面 sapphiret 成長 InGaN/GaN 而言,沿c軸方向之電子躍遷 必須由導電帶跳至|Z〉態;而沿著非極化方向(a 軸)之電子躍遷則是 由導電帶跳至|X〉。根據電子躍遷規則,電子較容易在相近之能態間 躍遷,所以當電子欲從導電帶躍遷至價電帶時,躍遷至|X〉的機率較 高,而跳至|Z〉的機率較低。故在沿非極化方向之電子電洞結合率較 高,發光強度比較強;沿極化方向之電子電洞結合率較低,發光強度 較弱。所以以極化面成長之 GaN 發光二極體,發出之螢光則是具等 向性;而以非極化面成長之 GaN 發光二極體,發出之螢光具有偏極 化特性。

9



圖 1.2-6 Hexagonal 結構之 GaN 單位晶胞 [29]



圖 1.2-7 Wurtzite 結構 InGaN 之電子能帶圖 [30]

1.3 目前成長 m 面 GaN 之進展

從 2000 年至今,有相當多的研究團隊正在進行 m 面氮化物之研 究,表 1.3-1 所列出皆是成長 m 面氮化物,其中包含使用不同基板與 緩衝層。在各種基板中,γ-LiAlO₂、LiGaO₂、m-SiC 與 free-standing 之 m-GaN 基板,雖然與 m 面 GaN 的晶格不匹配度很小,但因為 γ-LiAlO₂ 與 LiGaO₂ 基板化學不穩定性高,m-SiC 與 free-standing 之 m-GaN 基板價格不斐,取得不易,所以仍無法廣泛的運用。而 sapphire 化學穩定性高,透光度佳,價格也較便宜,所以仍是研究常使用的基 板之一。然而,在發表 m-sapphire 基板上成長 m 面 GaN 的文獻當中, 只有使用 Hydride Vapour Phase Epitaxy (HVPE)與 Metal-organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE)兩種磊晶方式,仍未有以 Molecular Beam Epitaxy (MBE)磊晶法成長。故使用 MBE 成長 m 面 GaN 在 m-sapphire 基板上,是本次實驗的重點。

基板(Substrate)	緩衝層(Buffer layer)	磊晶層(Epilayer)
γ-LiAlO ₂	X ^{31, 32, 33, 43}	GaN
LiGaO ₂	X ³⁵	GaN
m-ZnO	GaN ³⁹	AlN
	ZnO/LT-GaN ⁴¹	GaN
m-sapphire	LT-AIN ⁴²	GaN
	Nitridation ⁴⁴	GaN
pattern a-sapphire	AIN ^{47, 48}	GaN
sidewall of sapphire	X ⁴⁹	GaN
pattern Si (112)	AIN ⁴⁶	GaN
m-plane 4H-SiC	X^{50} AlN/Al _{0.5} Ga _{0.5} N ³⁶	AlN GaN
m-plane 6H-SiC	AlN ³⁷	GaN
m-SiC	AIN ⁴⁵	GaN
m-GaN	X ^{34, 38}	GaN
in Ourv	${\rm GaN}^{40}$	InN

表 1.3-1 於不同基板成長之 m 面氮化物

第二章 儀器介紹

2.1 分子束磊晶 Plasma assisted molecular beam epitaxy (PAMBE)

分子束磊晶系統在 1960 年由 Bell 實驗室發明。MBE 最重要的特 色就是沉積速率慢,所以它的真空度要求比其他磊晶技術來的更好。 在 MBE 系統中,加熱超高純度的固態原料,直到原料以分子的形態 蒸散而出。在超高真空環境下,蒸散出來的原子,在到達基板的路徑, 將不會受到其他氣體分子交互作用。此磊晶技術常被用來成長奈米結 構,像是量子井(quantum well)、量子點(quantum dot)、超晶格 (superlattice)…等結構。

在我們的實驗中成長樣品所使用的 MBE 系統是 Veeco Applied EPI 930 電漿輔助分子束磊晶系統。以下是其主要構造的介紹(圖 2.1-1):

- 真空腔體:超高真空成長腔(Ultra high vacuum growth chamber)、
 緩衝腔(Buffer chamber)
- 基板操控系統(GEN II wafer transport system)
- 蒸鍍源(Effusion cell)/氣動擋板(Shutter):包括六種固態材料源 (In, Ga, Al, Si, Mg, Mn) 和氮氯源(N₂)

• 反射式高能電子繞射儀(Reflection high energy electron diffraction)

真空腔體裡,設置三個離子真空計(ion gauge)(圖 2.1-2),分別監 控成長腔、緩衝腔與量測蒸鍍源流量(beam flux)。其中量測蒸鍍源流 量的真空計,是設置在 CAR 上(Continuous Azimuthal Rotation)(圖 2.1-3),緩衝腔藉由渦輪幫浦與機械幫浦將真空度維持大約在 10⁻⁸ torr。 成長腔靠著冷凝幫浦將真空度維持在 10⁻¹¹ torr。六支蒸鍍源設置在成 長腔裡,其中五種固態蒸鍍源皆具有超高純度,以達到成長高品質的 晶體結構,在每一支蒸鍍源前皆有設置氣動擋板,以方便控制蒸鍍流 量開關。而氮氣源是以高純度氮氣通入射頻電感耦合電聚產生器 (radio frequency inductive-couple plasma),讓氮氣形成電漿態,增加活 性。反射式高能電子繞射儀(圖 2.1-4)可提供一高能電子束,入射於樣 品的角度非常小(1° to 3°),掠過樣品表面產生繞射圖形,在成長過 程中,即可觀察樣品表面晶向與表面平整度。



圖 2.1-1 電漿輔助分子束磊晶系統概要圖 (Veeco Applied EPI 930)



圖 2.1-2 位於 CAR 上的離子真空計



圖 2.1-3 Continuous Azimuthal Rotation (CAR)



(a)

(b)

圖 2.1-4 反射式高能電子繞射儀 (a)電子槍 (b)螢光屏幕

2.2 掃描式電子顯微鏡 Scanning Electron Microscopy (SEM)

掃描式電子顯微鏡是利用高能電子束以水平光柵形式掃描,觀察 樣品表面形貌,在我們的實驗中,所使用的掃描式電子顯微鏡系統是 FE-SEM,型號是 JSM-7000F,電子束最大的加速電壓可達 35kV,最 高的解析度可達 1.5 nm。

掃描式電子顯微鏡的解析度比一般的光學顯微鏡來的高。原因是 這兩種是利用不同的光源來觀測。光學顯微鏡是利用可見光當光源, 可見光波長為 380 nm 至 780 nm。掃描式電子顯微鏡是以電子束當激 發源,在加速電壓為 10kV下,其電子束波長大約為 0.012 nm。因此 掃描式電子顯微鏡可達到較高的解析度。

掃描式電子顯微鏡概要圖如圖 2.2-1 所示。電子束由電子槍所激 射而出,經過線圈所組成的聚焦透鏡與聚焦光圈,最後聚焦在樣品上。 當加速電子束撞擊到樣品上時,將會產生一些訊號,比如二次電子、 背向電子、X 光與陰極螢光; 擷取這些訊號,可以分析樣品的表面形 貌、組成元素成份,還有能隙寬度。

18



圖 2.2-1 掃描式電子顯微鏡概要圖

2.3 X 光繞射儀 X-ray Diffraction(XRD)

X 光是一種電磁輻射,波長範圍在 10 nm 至 0.01nm 之間,頻率 範圍在 30×10¹⁵ Hz 至 30×10¹⁸ Hz 之間。X 光產生的方式有兩種,一種 是電子突然減速而放出輻射(X 光管),另一種是電子加速而產生光子。 本實驗 X 光來源是由一加速電子撞擊銅靶,加速電子將能量傳遞給 銅靶內層電子,電子被激發到高能階,當較高能階的電子跳回低能階 時,能量就會以光子的形式放出,產生 X 光。

理想晶體為原子與分子在三度空間呈週期性排列,其最小單位可 用單位晶胞(unit cell)表示。晶格是固體中單位晶胞沿著特定方向重覆 排列而成,當我們由不同方向視之,則可看到不同的晶格面排列情況。 Miller indices(hkl)可表示晶格面, [hkl]則是表示垂直(hkl)面的方向。 不同的晶格面,晶格間距 d_{hkl}也就不同。

當 X 光對一組晶格面(hkl)產生繞射,建設性干涉條件為第 1 層 與第 2 層晶格面的光程差,為入射 X 光波長的整數倍,如圖 2.3-1 所 示,此時可接收到強烈的 X 光繞射訊號。滿足布拉格定律(Bragg's law)

$$2dsin \theta_{hkl} = n \lambda$$

其中 d 為原子間距, θ 為布拉格角, λ 為 X 光波長, n 為光程差的整 數倍。

X 光繞射儀是一種非破壞性的量測,可分析樣品晶格排列方向、

晶體品質、化學元素組成以及其物理特性。



圖 2.3-1 X 光對晶體繞射示意圖

2.4 感應耦合式電漿(Inductively-Coupled-Plasma, ICP)

所謂感應耦合式電漿(Inductively-Coupled-Plasma, ICP),簡單而 言係利用RF 所產生的感應磁場引發足夠的能量使氣體解離。其工作 原理,如圖2-4-1 所示。於銅線圈上加上一高頻電源(RF power supply), 當線圈上之電流隨時間作變化時,由安培定律知:

 $\nabla \mathbf{X} \mathbf{H} = \mathbf{J} + \mathbf{\epsilon} \mathbf{0} (\partial \mathbf{E} / \partial \mathbf{t})$

E:電場強度(Volts/m)

H:磁場強度(Amperes/m)

J:電流密度(Amperes/m2)

可感應產生一隨時間變動的磁場,並且由法拉第定律知:

 $\nabla \mathbf{x} \mathbf{E} = - \mu \mathbf{0} (\partial \mathbf{H} / \partial \mathbf{t})$

此變動之磁場會感應一反方向之電場,而此電場會加速空氣中游離的 電子。被加速的電子隨著電源供應器功率之提昇而能從中獲得足夠的 能量與中性氣體分子碰撞發生解離進而產生電漿。高週波感應耦合式 電漿是以感應耦合(inductively coupling)的方式產生電漿 在感應隅合式電漿中,電子受感應電場之影響而運動方向與電極平行, 因此不會有太多的電子損耗在電極上,故可維持線圈周圍相當高之電 子密度 (電漿密度)。



圖 2.4-1 感應耦合式電漿原理

2.5 電子槍蒸鍍機 Electron beam (E-beam)

電子束蒸鍍是利用高能量的電子束轟擊欲蒸鍍之靶材,來進行 薄膜沉積,圖 2.5-1 為電子束蒸鍍原理示意圖,產生高能量的電子束 因為受到磁場的影響,而轉向轟擊在坩鍋內的靶材,電子的動能轉換 成熱能,來加熱靶材至熔化的溫度時,使原子蒸發而沉積在放置在上 面的基板或樣品,電子束蒸鍍的優點在於加熱面積較小,可以精確控 制蒸鍍的速率與薄膜的厚度,可應用於蒸鍍高榕點的金屬材料或其他 的介電質材料。

坩鍋是以水冷卻(圖 2.5-2 坩鍋水冷示意圖),為提高階梯覆蓋率, 利用轉動的行星式晶圓架置於 CHAMBER 內,連續地在一個大範圍 的角度,因此晶圓的階梯覆蓋率可以改善。在蒸鍍的過程中 CHAMBER 的真空度維持在 10⁻⁶torr, 稍後由於 CHAMBER 內各種材 料的釋氣,真空度會被降低,所以必須不斷地抽氣,以維持想要的真 空度,如此鍍出來的膜才會純。

監視蒸鍍速率的方法是利用共振的石英晶體。結晶的石英是具 有壓電性的,在共振頻率時,石英晶體產生震盪電壓,晶體放大並回 授以驅動晶體,就可監督蒸鍍速率。

23


圖 2.5-1 電子束蒸鍍原理示意圖



圖 2.5-2 坩鍋水冷示意圖

第三章 m-GaN 與 InGaN 薄膜成長

3.1 成長前之基板處理

本實驗所使用的基板是 m 面(1010)的藍寶石基板(Al₂O₃)。藍寶石 基板依序分別浸泡於丙酮(Acetone)、異丙醇(Isopropanol)、去離子水 (D.I.water),以超音波震盪器(Ultrasonic)震盪 5 分鐘。丙酮目的是去 除基板表面有機物或油脂,異丙醇目的是去除基板殘留的丙酮,去離 子水目的是去除基板殘留的異丙醇。接著將基板置於硫酸(H₂SO₄):磷 酸 (H₃PO₄)=3:1,溫度為 120°C 的混合酸中,加熱 30 分鐘。將基板浸 泡於去離子水中,再以氮氣槍吹乾基板。基板在經過有機清洗奧酸洗 兩大步驟後,將其固定於載台上(圖 3.1-1)。再將載台放置於緩衝腔, 利用渦輪幫浦先將緩衝腔壓力抽至接近成長腔壓力,此時使用磁性推 桿把基板傳送進成長腔,並將載台固定於 CAR 上。再開始成長之前, 先將基板加熱升溫至 750°C,持溫 40 分鐘,目的是為了得到較好的 基板表面狀況。

25



圖 3.1-1 基板固定之方式與順序

3.2 M 面 GaN 薄膜之成長

在此章節裡,我們成長了一系列的 m 面 GaN 薄膜在 m 面 sappgire 上,藉由改變不同的生長溫度與五三比(V/III)下,對於 GaN 薄膜成長 結果的影響。目的是為了調整設和下一層 InGaN 薄膜成長的最佳參 數,成長參數如表 3.2-1 所示。

表 3.2-1 依不同 V/III 比例與成長溫度成長的 m-GaN 成長條件

Sample	V/III(N/Ga)	Growth Temp.(°C)	Growth Time (hr)
A041900a(A)	20	615	1
A041000(B)	30	615	1
A041900b(C)	30	665	1
A050200(D)	20	665	1



圖 3.2-1 樣品示意圖

3.2.1 掃描式電子顯微鏡

首先,表 3.2-1 列出 Sample A、Sample B 樣品是在同一生長溫度 615 ℃下,改變不同的 V/III 比例之成長參數,我們改變 N/Ga 比例為 20、30。

Sample A(圖 3.2.1-1)是以 N/Ga 為 20,成長溫度為 615°C 成長出來的 GaN 薄膜,表面有大量金屬析出,經由 EDS 量測金屬為 Ga 元素,樣品表面形貌有明顯 m 面特有之條紋,且看起來較粗糙。

Sample B(圖 3.2.1-2)是以 N/Ga 為 30,成長溫度為 615 ℃ 成長出 來的 GaN 薄膜,表面仍有大量金屬析出,但金屬直徑變小,經由 EDS 量測金屬為 Ga 元素,表面形貌有沿著(11-20) a 軸方向之條紋,且較 平滑。從以上兩塊樣品,我們可以知道,當我們改變 N/Ga 比時,可 以使樣品表面析出金屬變小的趨勢,且有效改變表面形貌,但由於薄 膜表面析出 Ga 金屬,對於成長下一層結構會有不利的影響。



圖 3.2.1-1 N/Ga 比為 20 之 GaN 薄膜(a)表面(X1000) (b)側面



(b)

Spectrum	N	Ga
1	53.96	46.04
2		100.00
	Atomic(%)	

圖 3.2.1-1 N/Ga 比為 20 之 GaN 薄膜 (a)表面(X4000) (b)EDX



圖 3.2.1-2 N/Ga 比為 30 之 GaN 薄膜(a)表面(X1000) (b)側面



(b)

Spectrum	N	Ga
1	56.66	43.34
2		100.00
	Atomic(%)	

圖 3.2.1-2 N/Ga 比為 30 之 GaN 薄膜 (a) 表面(X4000) (b)EDX

由上述 Sample A、Sample B 結果得知,調整 V/III 比仍然有金屬 鎵析出,因此我們將成長溫度增加 50°C,表 3.2-1 列出 Sample C、 Sample D 樣品是在同一生長溫度 665°C下,改變不同的 V/III 比例之 成長參數,我們改變 N/Ga 比例為 30、20。

Sample C(圖 3.2.1-3)是以 N/Ga 為 30,成長溫度為 665 °C 成長出 來的 GaN 薄膜,雖然樣品表面已無金屬析出,GaN 薄膜表面形貌出 現結晶狀,且此結晶狀具有方向性,但是排列整齊度不一,也呈現不 平整的形貌由此可知氮太多,下個樣品成長參數,成長溫度保持在 665 °C,將 N/Ga 比降到出 20,金屬氮流率保持不變,並增加金屬鎵 蒸鍍元流率。

Sample D(圖 3.2.1-4)是以 N/Ga 為 20,成長溫度為 665 °C 成長出 來的 GaN 薄膜,由 SEM 可以清楚看出明顯具有沿著(11-20) a 軸方向 之條紋,且趨於片狀平緩的表面形貌,已無貌似 Sample C 之粗糙面。 此一表面結果,有利於往後成長 pin 結構之樣品。

從Sample A、Sample B、Sample C、Sample D 我們可以得到一 個小結論,提高生長溫度可以有效改善Ga 金屬析出,當我們改變 N/Ga 比時,可以有效改善樣品表面之形貌。當成長溫度為 665 °C, V/III 比為 20 時,平滑表面有利於我們將要成長下一層 InGaN 薄膜之 樣品。



圖 3.2.1-3 N/Ga 比為 30 之 GaN 薄膜(a)表面(b)側面



圖 3.2.1-4 N/Ga 比為 20 之 GaN 薄膜(a)表面(b)側面

3.2.2 X 光繞射儀

XRD 繞射量測主要是分析樣品的結構與成分,以及磊晶層結晶性是 否良好一項重要的依據。圖 3.2.2-1 至圖 3.2.2-8 依序分別為 Sample A、 Sample B、Sample C、Sample D 的 XRD $\theta/2\theta$ scan。 觀察成長溫度 固定為 615 ℃之樣品 Sample A、Sample B 的量測結果,可以發現到 隨著五三比的下降,皆可看到 GaN (10-10)之訊號,且訊號強度在同 一 order 內,我們發現在調降五三比過程中,當蒸鍍源金屬鎵流率減 少時,表面依然有鎵金屬析出之情形,但金屬直徑有變小趨勢。由 Rocking Curve 可以看出五三比為 20 之 Sample B 與五三比為 30 之 Sample A, Sample B 有較好的結晶性。而在調整成長溫度之 Sample C、 Sample D 的 XRD $\theta/2\theta$ scan 結果,可以發現到隨著調升成長溫度至 665°C, GaN (10-10)之訊號強度與成長溫度 615 °C 幾乎差不多, 而 Rocking Curve 也都在 1650 arsecs 上下,但由 SEM 發現 Sample D 具 有較平整表面。因此根據 XRD 與 SEM 的結果, GaN(10-10)之成長參 數,五三比為 20 與成長溫度為 665℃ 時,是我們成長下一層 InGaN 磊晶層較適當的成長參數。

32



圖 3.2.2-1 Sample A XRDθ/2θscan



圖 3.2.2-2 Sample A Rocking curve



圖 3.2.2-3 Sample B XRD0/20scan



圖 3.2.2-4 Sample B Rocking curve



圖 3.2.2-5 Sample C XRDθ/2θscan



圖 3.2.2-6 Sample C Rocking curve



圖 3.2.2-7 Sample D XRD0/20scan



圖 3.2.2-6 Sample D Rocking curve

3.3M 面 InGaN 薄膜之成長

我們是成長藍光發光二極體為主要目的,所以在成長 InGaN 薄 膜時,調整 In 在 InGaN 中含量約為 15%到 20%,並且利用陰極發光 光譜(Cathodoluminescence)觀察 InGaN 螢光發光波段是否在 450 nm 到 500 nm 間,並且有較好結晶品質的 InGaN 薄膜為依據。我們成長 一系列 InGaN 薄膜,第一層磊晶層 GaN 之成長參數如表 3.3-1,在第 二層 InGaN 磊晶層我們調整成長參數,包含調整五三比(V/III)與 In/Ga 比例,而成長溫度固定在 450°C。如表 3.3-2

表 3.3-1 第一層 GaN 磊晶層之成長參數

GaN layer	Parameter
Growth Temp.(°C)	615
V/III ratio	20
Thickness (nm)	330
Growth Time(hr)	2

表 3.3-2 第二層 InGaN 磊晶層之成長參數

Sample	Growth Temp. ($^{\circ}C$)	V/Ⅲ ratio	In/Ga ratio
A052100a(E)	450	60	1.5
A052100b(F)	450	80	1.8
A052200a(G)	450	90	1.8
A052300b(H)	450	90	1.5



圖 3.3-1 樣品示意圖



圖 3.3-2 氮化物之能隙與晶格常數對應圖

我們先以 Sample E 成長溫度為 450°C,五三比(V/III)為 60, In/Ga 比例為 1.5,由 SEI(圖 3.3-3)可發現表面有些許金屬析出,經由 EDS 量測金屬為 In 元素(圖 3.3-4),樣品表面形貌有明顯 m 面特有之條紋, 且具有平滑表面,推測可能原因為 V/III 比太低,或者 In 含量比例過 高。由 XRD 量測結果可以得到(圖 3.3-5)InGaN(10-10)的訊號,並利 用 Vegard's law計算 InGaN 裡 In 的含量,計算結果 In 含量約為 16%。 另外由 CL 光譜結果發現(圖 3.3-6),激發光譜波長為 420 nm,此波長 在紫光波段內。



圖 3.3-3 SampleE 之 InGaN 薄膜 SEI(a)表面(X1000) (b)側面



Spectr	N	Ga	In		
um					
1	18.95		81.05		
2	24.87		75.13		
3	53.35	42.34	4.31		
	Atomic(%)				

(b)

圖 3.3-4 SampleE 之 InGaN 薄膜(a)SEI 表面(X4000) (b)以 EDS 分析表面金屬成分



圖 3.3-5 Sample E XRD $\theta/2\theta$ scan



圖 3.3-6 Sample E 陰極發光光譜

由 SamppleE 結果得知,成長溫度 450℃是適合成長主動層 InGaN, 為解決 In 含量過高,減少表面 In 析出並將希望發光波長位於藍光波 段內(450 nm-520 nm)。Sample F 成長溫度為 450°C,五三比(V/III)為 80,In/Ga 比例為 1.8,觀察 SEI(圖 3.3-7)表面金屬直徑有變小的趨勢, 表面依然有 In 析出,由 XRD 量測結果(圖 3.3-9)得知,InGaN(10-10) 的訊號增強,結晶品質較好。而 CL 光譜(圖 3.3-10)結果發現,激發 螢光波長為 439 nm,仍然為在紫光波段內,In 含量約為 19%。所以 提高 V/III 與 In/Ga 比例,也提高了 InGaN 的結晶品質,同時也將 InGaN 磊晶層的 In 含量提高,螢光波長從 420 nm 提升至 439 nm。



圖 3.3-7 Sample F 之 InGaN 薄膜 SEI (a)表面(X1000) (b)側面

Spectrum	N	Ga	In	
1			100	
2			100	
3	54.77	40.15	5.08	
	Atomic(%)			

圖 3.3-8 Sample F 以 EDS 分析表面金屬成分



圖 3.3-9 Sample F XRD $\theta/2\theta$ scan



圖 3.3-10 Sample F 陰極發光光譜

由 Sample F 結果得知,成長溫度 450℃,五三比為 80, In/Ga 比例為 1.8 時,為解決 In 金屬析出過多。Sample G 成長溫度為 450°C,提高 五三比(V/III)至 90, In/Ga 比例為維持 1.8, 觀察 SEI(圖 3.3-11)表面 金屬數目有減少的趨勢,但金屬直徑有變大的現象,表面有 In 析出, 由 XRD 量測結果(圖 3.3-12)得知,依然可以看到 InGaN(10-10)的訊號, 且強度與 Sample F 差不多。而 CL 光譜(圖 3.3-13)結果發現,激發螢 光波長為 464 nm,螢光已從紫光調至藍光波段, In 含量約為 24%。



圖 3.3-11 Sample G 之 InGaN 薄膜 SEI (a)表面(X1000) (b)側面



圖 3.3-11 Sample G 以 EDS 分析表面金屬成分



圖 3.3-12 Sample G XRD $\theta/2\theta$ scan



圖 3.3-13 Sample G 陰極發光光譜

由於 Sample G 五三比提升至 90,表面有金屬 In 析出,且 InGaN 結 晶品質並未改變。故 Sample H 固定成長溫度為 450°C,五三比為 90, In/Ga 之比例調整至 1.5,觀察 SEI(圖 3.3-14)表面析出少許 In,由 XRD(圖 3.3-15)量測結果發現, InGaN 訊號與 Sample F、G 類似,結 晶品質良好,而 CL 光譜(圖 3.3-16)結果發現,激發螢光波長為 466 nm, 螢光波長在藍光波段, In 含量約為 22%。



圖 3.3-14 Sample H 之 InGaN 薄膜 SEI (a)表面(X1000) (b)側面







圖 3.3-13 Sample H 陰極發光光譜

最後由以上四塊樣品 Sample E、Sample F、Sample G、Sample H之 SEM、XRD、CL 量測結果,我們所需要的 InGaN 磊晶層,必須沿著 m 面成長,也就是有沿 a 軸方向的條紋,而且結晶品質要好,螢光發 光波長必須要在藍光波段內。所以我們選擇 Sample H,成長溫度為 450℃,五三比為 90, In/Ga 比為 1.5。

第四章 M 面 P-I-N 發光二極體成長與元件製作流程

4.1 M 面 p-GaN/InGaN/n-GaN 發光二極體之成長

由前述第三章結果,我們已經將 n-GaN 與 InGaN 磊晶層調整至最 佳化。p-i-n 結構樣品成長參數如表 4.1-1、表 4.1-2、4.1-3 所示。 p-GaN 的成長條件會被主動層 InGaN 限制住。因為在調整 InGaN 的生 長條件時,成長溫度太高(490℃,510℃,550℃時)時, InGaN 磊晶層 會有 In 與 Ga 金屬析出,且從 X-ray 量測看不到 m-InGan 訊號。所以 我們將 p-GaN 的成長溫度定為 450℃、470℃,而當以低溫成長 p-GaN 磊晶層時,會有 Ga 金屬產生,提高 N/Ga 比例,以降低金屬產生。

Growth Temp. (°C) V/Ⅲ ratio GaN flux (torr) In/Ga ratio Layer p-GaN 470 4.27e-8 70 0 90 InGaN 450 1.33e-8 1.5 n-GaN 1.5e-7 20 0 665

表 4.1-1 Sample I 成長參數(A052300b)



圖 4.1-1 p-i-n 結構樣品示意圖

首先 Sample I p-GaN 的五三比為 70 生長溫度和 InGaN 磊晶層一 樣為 450℃,由 SEI(圖 4.1-2)可發現表面有金屬析出,經由 EDS 量測, 金屬中間部分為 In 元素(圖 4.1-3),外圈部分為 Ga 元素,推測可能原 因為成長溫度太低,導致金屬析出。由 XRD 量測結果可以得到(圖 4.1-4)InGaN(10-10)與 GaN(10-10)的訊號,並利用 Vegard's law 計算 InGaN 裡 In 的含量,計算結果 In 含量約為 20.7%。由 CL 光譜結果 發現(圖 4.1-5),激發光譜波長為 435 nm,此波長在紫光波段內。



圖 4.1-2 SampleI 之 p-i-n 薄膜 SEI(a)表面(x1000)(b)側面

Spectru	Ν	Ga	In
m			
1			100.00
2		82.63	17.37
3	57.93	42.07	
4	55.96	44.04	
5		84.80	15.20
6	24.50		75.50
	(atomic %)		



圖 4.1-3 SampleI 以 EDS 分析表面金屬成分



圖 4.1-4 Sample I XRD $\theta/2\theta$ scan



圖 4.1-5 Sample I 陰極發光光譜

Sample I 表面有金屬析出,所以 Sample J p-GaN 成長溫度提到至 470℃,目的是為了減少金屬析出,五三比固定為成長參數如表4.1-2, 觀察 SEI(圖 4.1-6)表面依然有金屬析出,經由 EDS(圖 4.1-7)量測金屬 為 In 與 Ga 元素,並由 XRD(圖 4.1-8)量測結果得知, InGaN(10-10)的訊號增強。而由 CL(圖 4.1-9)光譜結果發現,激發螢光波長為 439 nm,仍然在紫光波段內, In 含量約為 14%。

Layer	Growth Temp. (°C)	GaN flux (torr)	V/Ⅲ ratio	In/Ga ratio
p-GaN	470	4.27e-8	70	0
InGaN	450	1.33e-8	90	1.5
n-GaN	665	1.5e-7	20	0

表 4.1-2 Sample J 成長參數(A052300b)



圖 4.1-6 SampleJ 之 p-i-n 薄膜 SEI(a)表面(x1000)(b)側面

Spectrum	Ν	Ga	In	and the second
1		85.12	14.88	
2	56.05	43.95		Second Contraction of the Second
3		82.86	17.14	STATES STATES
4	58.01	41.99		and the second second
5	57.91	42.09		
6		79.95	20.05	interno interno
	(atomic %	%)		The star of the second

圖 4.1-7 SampleJ 以 EDS 分析表面金屬成分



圖 4.1-8 Sample J XRD 的20scan



圖 4.1-9 Sample J 陰極發光光譜

Sample J 表面依然有 Ga 金屬析出,因此我們將 Sample K N/Ga 比提升至 90,目的是希望減少金屬的產生,成長溫度與 SampleJ 一樣 為 470℃,生長參數如表 5-1-3。由 SEM(圖 4.1-10)發現表面析出的金 屬明顯減少,經由 EDS(圖 4.1-11)量測結果得知,表面析出金屬為 Ga 元素,並由 XRD(圖 4.1-12)量測結果得知, InGaN(10-10)的訊號非常 微弱。而由 CL(圖 4.1-13)光譜結果發現,激發螢光峰值分別為 366nm 與 418 nm,但 InGaN 峰值強度非常微弱, In 含量約為 11%。

Layer	Growth Temp. ($^{\circ}$ C)	GaN flux (torr)	V/Ⅲ ratio	In/Ga ratio
p-GaN	470	3.33e-8	90	0
InGaN	450	1.33e-8	90	1.5
n-GaN	665	1.5e-7	20	0

表 4-1-3 Sample K 成長參數(A052300c)



圖 4.1-10 Sample K 之 p-i-n 薄膜 SEI(a)表面(x1000)(b)側面

Spectrum	N	Ga	Atomic(%)
1	1.63	98.37	
2	56.46	43.54	
3	5.80	94.20	
4	55.96	44.04	
5	7.20	92.80	

ranı Tari Tari

圖 4.1-11 Sample K 以 EDS 分析表面金屬成分



圖 4.1-12 Sample K XRD $\theta/2\theta$ scan



圖 4.1-13 Sample K 陰極發光光譜

4.2 發光二極體元件製程

發光二極體元件製程中大致上可以分為四個部分如(圖 4.2-1 所示), (1)高台製作,(2)蝕刻高台,(3)n型電極製作,(4)p型電極製作。在 製程過程中共使用四道光罩(Mask),第一道光罩(Mask1)主要是形成 高台結構(Mesa),高台大小為 350μmx350μm,間距為 200μm;第 二道光罩(Mask2)主要是進行乾式蝕刻高台(Etching Mesa); 第三道光 罩(Mask3)主要是蒸鍍N型電極(n-electrode);第四道光罩(Mask4)主要 是蒸鍍 P 型電極(p-electrode);先蒸鍍 N 型電極再蒸鍍 P 型電極是由 於 N 型電極的退火溫度大於 P 型電極的退火溫度。上述製程需使用 機台為 1.光學微影系統(含光罩對準機 Mask Aligner、光阻旋轉塗佈機 spin-coater、烤盤 hot-plate) 2. 感應耦合式電漿蝕刻系統(ICP-Etcher) 3. 雙電子槍蒸鍍機(E-Beam Evaporator) 4.快速退火系統(Rapid Thermal Annealing System)。氮化銦鎵藍色發光二極體元件製作流程如下: 圖 4.2-3、 圖 4.2-4、圖 4.2-5、 圖 4.2-6。

4.2.1 氮化銦鎵樣品結構

本實驗所使用樣品結構材料如示意圖 4.2-2 所示,基板材料為藍 寶石(sapphire,Al₂O₃),磊晶結構由下往上依序包含,矽(Si)掺雜 n 型 氮化鎵(n-GaN),氮銦鎵(InGaN),鎂(Mg)掺雜 p 型氮化鎵(p-GaN), 樣品厚度約為 600 nm。



圖 4.2-2 樣品結構材料示意圖

4.2.2 高台製作(Mesa)

我們先以蒸鍍金屬作為硬式阻擋層(Hard Mask)並利用黃光微影 (Photolithography)來定義圖形,進行乾式蝕刻完成高台製作。

步驟一:清洗樣品

(1)將樣品浸泡於丙酮(Aceton)中利用超音波震盪器(Ultrasonic)震盪 5

分鐘,目的是去除樣品表面有機物或油脂。

(2)將樣品浸泡於異丙醇(Isopropyl Alcohol)中利用超音波震盪器

(Ultrasonic)震盪 5 分鐘,目的是去除樣品上殘留的丙酮。

(3)將樣品浸泡於去離子水(DI Water)中利用超音波震盪器(Ultrasonic)

震盪 5 分鐘,目的是去除樣品上殘留的異丙醇。

(4)以氮氣將樣品吹乾並確認樣品表面無水漬。

步驟二:硬式阻擋層(Hard Mask)

(5)利用電子槍蒸鍍機(E-Beam)蒸鍍鎳(Ni)作為蝕刻氮化鎵的阻擋層,

成長壓力為 9×10⁻⁶ Pa,在樣品表面沉積鎳 300 nm 步驟三: 黃光微影(Photolithography)

(6)旋佈光阻:使用正光阻,設定旋轉塗佈機為兩階段

旋佈:第一階段為 3000rpm,持續 10s,讓光阻均勻塗在樣品表面;

第二階段為 6000rpm,持續 30s,光阻厚度約為 1.2μm。

- (7)去邊擦背:使用黃光室提供擦拭棒沾 ACE(勿沾過多)去除樣品背面 及周邊光阻,進行曝光時可讓樣品與光罩更加緊密接觸,以減少 曝光失敗機會。
- (8)軟烤(Soft-Bake):將樣品置於烤盤上,設定溫度為90°C,軟烤時間為1分鐘,目的是去除光阻內殘餘溶劑,且光阻會從液態變成固態並增加附著力與黏稠性。
- (9)曝光:使用光罩對準機(光源為汞燈,波長 365nm,強度 400 mw)進 行曝光,利用第一道光罩(Mask1)定義高台大小為 350 µ m×350 µ m 吸力強度選擇 2 mg/ cm²,曝光時間 15 秒。
- (10)曝後烤:將樣品置於烤盤上,設定溫度為90°C,曝後烤時間為1 分鐘,目的是消除曝光後所產生的駐波效應。
- (11)顯影:使用 DI water 與顯影液混合液, 體積比為 4:1, 顯

影時間為靜置不動 20 秒,以 DI water 沖洗 1 分鐘,再以氮氣槍吹

乾。用光學顯微鏡觀察顯影後對準線圖案,若對準線清楚可見, 可進行下一步驟;若對準線不清楚,增加顯影時間直到對準線清 楚;若對準線被顯影掉,減少顯影時間直到對準線清楚。

(12)硬烤:將樣品置於烤盤上,設定溫度為120°C,硬烤時間為2分

鐘,目的是增加與底層的附著力和去除水氣。

步驟四:鎳金屬濕式蝕刻(Wet Etching)

(13) 濕式蝕刻:將樣品浸泡於硫酸(H2SO4): 雙氧水(H2O2):水(H2O)=5:1:1,

反應溫度在 30°C 以下,目的在於減慢蝕刻速率以及避免側蝕影響, 如此可將黃光微影所定義的圖形進行濕式蝕刻,蝕刻時間 45s(蝕 刻率約為 100nm/15s),以 DI water 沖洗1 分鐘,務必沖洗乾淨, 否則蝕刻後反應物易殘留,再以氮氣槍吹乾。用光學顯微鏡觀察 蝕刻後對準線圖案,若對準線清楚可見,可進行下一步驟;若對 準線不清楚,增加蝕刻時間直到對準線清楚;若對準線被蝕刻掉, 減少蝕刻時間直到對準線清楚。

(14)去除光阻:將樣品浸泡於丙酮 5 分鐘去除光阻,再分別以異丙醇、

DI water 清洗,最後用氦氣槍吹乾,完成鎳當硬式阻擋層製作。 步驟五:氮化鎵乾式蝕刻(Dry Etching)

(15)乾式蝕刻:將樣品放入感應耦合式電漿蝕刻機(Inductively Coupled Plasma Etcher)進行乾式蝕刻,製程通入氣體Cl₂和N₂各10 sccm(Cl₂

用來與GaN的Ga反應,N2用來增加蝕刻速率),製程壓力為2mtorr, ICP 功率為600W,Bias 功率為100W,蝕刻時間1400s。 (16)將蝕刻完樣品依序分別以丙酮、異丙醇、DI Water 各浸泡5分鐘,

再以氮氟槍吹乾。

4.2.3 蝕刻高台(Etching Mesa)

我們利用黃光微影(Photolithography)來定義圖形(第二道光罩), 進行乾式蝕刻完成蝕刻高台製作。

步驟一:黃光微影(Photolithography)

(1)旋佈光阻:使用正光阻,設定旋轉塗佈機為兩階

段旋佈:第一階段為1500rpm,持續10s,讓光阻均勻塗在樣品表 面;第二階段為3000rpm,持續30s,光阻厚度約為1.7μm。(降 低轉速目的是完成高台製作後,樣品高低差約為3.7μm,易造成 光阻在旋佈上的不均勻,厚光阻可增加覆蓋上的完整性與均勻性) (2)請參考「3.2.2 步驟三 (7)、(8)、(9)、(10、(11)、(12)」依序去邊 擦背、軟烤、曝光、曝後烤、硬烤,其中曝光:改使用第二道光 罩(Mask2)定義 n-GaN 圖案。

步驟二:鎳金屬濕式蝕刻(Wet Etching)

(17)請參考「3.2.2 步驟四 (13)、(14)」依序濕式蝕刻、去除光阻,其
中濕式蝕刻: 蝕刻時間縮短為 20 s (原先硬式阻擋層鎳 300 nm,

乾式蝕刻會對鎳造成物理性轟擊,所以減少蝕刻時間)

步驟三:氮化鎵乾式蝕刻(Dry Etching)

(18)乾式蝕刻:請參考「3.2.2 步驟五 (15)」蝕刻時間 470 s。

(19)去除鎳(硬式阻擋層):將樣品浸泡於硝酸(HNO3):鹽酸(HCI)=1:3(或

HNO₃:H₂O=1:1), 去除殘餘的鎳, 以 DI Water 沖洗1分鐘, 再以氮

氣槍吹乾,完成蝕刻高台製作。

4.2.4 n 型電極製作

我們利用黃光微影(Photolithography)來定義n型電極圖案(第三 道光罩),進行蒸鍍電極並退火,完成n型電極製作。

步驟一:清洗樣品

(20)去除氧化層:將樣品浸泡於 Buffer Oxide Etcher(BOE)5 分鐘,目的

是為了去除樣品表面原生氧化層 Ga2O3。

(21)硫化:將樣品浸泡於硫化氨溶液 30 mins, 60°C, 目的在於可在樣

品表面形成 Ga-S 鍵結,避免在空氣中再度氧化。

(22)將樣品浸泡於 DI Water 5 分鐘,再以氮氣槍吹乾。

步驟二: 黃光微影(Photolithography)

(23)請參考「3.2.2 步驟三(6)、(7)、(8)、(9)、(10、(11)、(12)」依序

旋佈光阻,去邊擦背、軟烤、曝光、曝後烤、硬烤,其中曝光:

改使用第三道光罩(Mask3)定義 n-electron 區域。
步驟三:蒸鍍n型電極

- (24)去除氧化層:將樣品浸泡於 Buffer Oxide Etcher(BOE)30s,目的是為了去除樣品表面原生氧化層,樣品浸泡於 DI Water 5 分鐘,再以氮氣槍吹乾。
- (25)蒸鍍電極:利用電子槍蒸鍍機(E-Beam)蒸鍍金屬作為n型氮化鎵 的電極,成長壓力為9×10⁻⁶ Pa,在樣品表面沉積鈦(Ti)/鋁(Al)/鈦

(Ti)/金(Au) 厚度約為 30nm/100nm/30nm/50nm。

(26)金屬剝離:將蒸鍍完成的樣品浸泡於丙酮(此時光阻會被丙酮洗掉,

光阻上的金屬也會一並被洗掉),進行金屬剝離(Lift Off)動作,以

丙酮沖淨金屬屑,異丙醇沖淨,DI Water 沖淨,再以氮氣槍吹乾。

(27)退火:將樣品送進快速退火系統(RTA)中通入氮氣,退火溫度為

800°C,時間 30s,退火目的可使金屬與氮化鎵形成毆姆接觸,完成n型電極製作。

4.2.5 p 型電極製作

我們利用黃光微影(Photolithography)來定義 p 型電極圖案(第四道光罩),進行蒸鍍電極並退火,完成 p 型電極製作。

步驟一:清洗樣品

(28)去除氧化層:將樣品浸泡於 Buffer Oxide Etcher(BOE)5 分鐘,目的

是為了去除樣品表面原生氧化層 Ga₂O₃。

(29)硫化:將樣品浸泡於硫化氨溶液 30 mins, 60°C, 目的在於可在樣

品表面形成 Ga-S 鍵結,避免在空氣中再度氧化。

(30)將樣品浸泡於 DI Water 5 分鐘,再以氮氣槍吹乾。

步驟二: 黃光微影(Photolithography)

(31)請參考「3.2.2 步驟三(6)、(7)、(8)、(9)、(10、(11)、(12)」依序

旋佈光阻,去邊擦背、軟烤、曝光、曝後烤、硬烤,其中曝光:

改使用第四道光罩(Mask4)定義 p-electron 區域。

步驟三:蒸鍍p型電極

- (32)去除氧化層:將樣品浸泡於 Buffer Oxide Etcher(BOE)30s,目的是為了去除樣品表面原生氧化層,樣品浸泡於 DI Water 5 分鐘,再以氮氣槍吹乾。
- (33)蒸鍍電極:利用電子槍蒸鍍機(E-Beam)蒸鍍金屬作為p型氮化鎵的電極,成長壓力為9×10⁻⁶ Pa,在樣品表面沉積鎳(Ti)/金(Au)厚度約為5nm/5nm。
- (34)金屬剝離:將蒸鍍完成的樣品浸泡於丙酮(此時光阻會被丙酮洗掉, 光阻上的金屬也會一並被洗掉),進行金屬剝離(Lift Off)動作,以 丙酮沖淨金屬屑,異丙醇沖淨,DI Water 沖淨,再以氮氣槍吹乾。
- (35) 退火:將樣品送進高溫爐管(Furance), 退火溫度 500°C, 時間 10mins,

退火可使金屬與氮化鎵形成毆姆接觸,完成p型電極製作。



圖 4.2-1 製程步驟流程圖(樣品側面圖)



圖 4.2-3 高台製作流程圖



圖 4.2-4 蝕刻高台流程圖



(1)硫化





(3)蒸鍍電極與金屬剝離

圖 4.2-5 n 型電極製作流程圖



(3)蒸鍍電極與金屬剝離

圖 4.2-6 p 型電極製作流程圖

第五章 發光二極體元件量測與分析

5.1 M 面發光二極體之量測與分析

表 5.1-1 Sample J p-i-n 結構之樣品成長參數

Layer	Growth Temp. (°C)	GaN flux (torr)	V/Ⅲ ratio	In/Ga ratio
p-GaN	470	4.27e-8	70	0
InGaN	450	1.33e-8	90	1.5
n-GaN	665	1.5e-7	20	0

由前一章結果,我們選擇 Sample J 進行 LED 元件標準製程,並 由 XRD 的量測結果,可清楚看到之 m 面 GaN 與 m 面 InGaN 之訊號, 而且可藉由 Vegard's law,計算 In 在 InGaN 磊晶層內的含量約為 14 %。



圖 5.1-1 Sample J XRD $\theta/2\theta$ scan

2
$$d \sin \theta = n\lambda$$

 $\theta = 31.86^{\circ}/2 = 15.93^{\circ}$
 $\lambda = 1.54^{\circ} \text{ Å}$
 $2 \times d \times \sin 15.93^{\circ} = 1 \times 1.54$
 $\Rightarrow d = 2.80$
 $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \times (\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}) + \frac{l^2}{c^2}$
 $\Rightarrow a = 3.24^{\circ} \text{ Å}$
 $a_{GaN} = 3.19^{\circ} \text{ Å}, a_{InN} = 3.54^{\circ} \text{ Å}$
 $In_x Ga_{1-x} N$
 $a_{InGaN} = xa_{InN} + (1 - x)a_{GaN}$
 $x = 0.14$
藉 由 EBSD 之分析, 確認最上層 p-GaN 之晶向,由下圖 5.1-2 所

示,p-GaN 之成長方向是沿 m 軸方向,而表面之條紋則是沿著 a 軸方向。經由 XRD 與 EBSD 雙重確認,此為 m 面之 p-i-n 結構之樣品。



圖 5.1-2 利用 EBSD 判定晶向 (a) wurztite 結構示意圖 (b) p-type GaN

表面形貌

5.2 電性與光性量測

將已成長完成之 p-i-n 結構之樣品,在 n-GaN 與 p-GaN 兩端點 上 In 金屬作為接點(尚未進行製程),從二極體 I-V 曲線(圖 5.2-1),, 起始電壓約為 2.74 V,當電流 20 mA 時,電壓約為 8 V。當加上反向 偏壓,觀察漏電情況相當嚴重,偏壓為-2 V 時,電流為 3.3 mA。推 測是由於以 In 金屬當接點,在點上 n-GaN 之接點 In 金屬時,含蓋到 PN 接面,使得電流由 n-GaN 進入,經 In 金屬直接流到 p-GaN,產生 相當嚴重之漏電問題。



圖 5.2-1 M-LEDs 製程前電壓-電流曲線圖

為解決漏電問題與n電極、p電極製作過度粗糙問題,由第四章 所提發光二極體元件製程,進行標準製程,在n-GaN與p-GaN兩端 分別蒸鍍Ti/Al/Ti/Au 30 nm/100 nm /30 nm/50 nm與Ni/Au 5nm/5nm 上作為接點,進行熱退火後。通入電流 50 mA時,電壓約為 11 Volt, 已成功發亮,如圖 5.1-2 所示。



圖 5.2-2 M 面發光二極體電致螢光(50 mA; 11.05V)

從二極體 I-V 曲線(圖 5.2-3)推知,起始電壓約為 4.12 V,當電流 20 mA 時,電壓約為 7.15V。當加上反向偏壓,漏電流已明顯改善, 當偏壓為-2 V 時,電流為 0.006 mA,與製程前比較已大幅降低;並 由串、並聯電阻在電流電壓特性之效應,計算出串聯電阻約為 Rseries=154.1 Ω。



圖 5.2-3 M-LEDs 製程後電壓-電流曲線圖

觀察電致螢光(EL)之量測結果(圖 5.2-4),電流從 15 mA 加到 60 mA,光譜峰值主要位於 432 nm。經過計算後,在峰值在 423 nm 位 置處,其 In 含量約為 14%。在吸收峰附近有震盪的現象,這有可能 是干涉所造成,在文獻上也有看到類似的結果,此干涉可能原因是 ,p-GaN/InGaN/n-GaN/m-sapphire 折射率不同所造成的,GaN 折 射率約為 2.48,主動層 InGaN 約為 2.45, Sapphire 約為 1.8。



圖 5.2-4 M 面 LEDs 注入不同電流之 EL 光譜圖



圖 5.2-5 M 面 LED 量測 EL 光譜實際圖

在偏振光之量測中,定義偏振方向沿 c 軸方向為 0°,沿 a 軸方向為 90°。在 70 mA下,每 15°量測一次,由 0°量測至 90°(圖 5.2-6),隨 著偏振方向與 c 軸夾角增大,EL 之強度也隨之增強。表示沿 c 軸之 EL 強度較弱,沿 a 軸之 EL 強度較強。另外,亦從 90°量測至 180°(圖 5.2-7),隨著與 c 軸之夾角減小,EL 之強度也隨之減弱。表示沿 c 軸 之 EL 強度較弱,沿 a 軸之 EL 強度較強。若將這兩個 EL 結果積分(圖 5.2-8),計算其偏極化率約為 42%。

偏極化率 $\rho = \frac{|I_{\perp} - I_{\parallel}|}{|I_{\perp} + I_{\parallel}|} \times 100\% = 42\%$



圖 5.2-6 M 面 LEDs 之 EL 偏極化光譜圖,從 0°到 90°



圖 5.2-7 M 面 LEDs 之 EL 偏極化光譜圖,從 90°到 180°



圖 5.2-8 M 面 LEDs 之 EL 偏極化光積分結果與角度之關係

第六章 結論

我們利用電漿輔助分子束磊晶系統,在沒有成長任何緩衝層情 況下,在m面藍寶石基板上成長出p-GaN/InGaN/n-GaN 發光二極體 (p-i-n結構)。並經由 XRD 與 EBSD 量測,雙重確認為m 面氮化鎵, 在氮化銦鎵磊晶層銦含量約為 14%。電致螢光量測結果,發光波長 為 432 nm。

M 面氮化銦鎵藍光二極體在製程前,利用銦求製作成金屬接點, 由電流-電壓量測結果發現,會產生大量的漏電流;經由標準製程後, 由電流-電壓量測結果發現,已經大幅改善漏電情形,注入電流為20 mA 時,電壓為7 Volt。

由偏振量測結果發現,m面發光二極體之極化率為42%,有較明顯之偏極化現象,且沿a軸方向之電致螢光發光強度大於沿c軸方向之電之螢光,並藉此計算出△M約為39 meV。

參考文獻

- [1] S. Yoshida, S. Misawa, and S. Gonda, J. Vac. Sci. Tech. B., vol. 1, p. 250, 1983.
- [2] N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett., vol. 48, p. 353, 1986.
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 30, p. 1708, 1991.
- [4] Y. Ohshita, N. Sawaki, I. Akasaki, Solid State Communications, vol. 57, p. 405, 1986.
- [5] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Lett., vol.32, p. 8, 1993.
- [6] Nikkei Sangyo Shimbun, Nov. 30, 1993. (in Japanese).
- [7] T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 36, p. 382, 1997.
- [8] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett., vol. 69, p. 4188, 1996.
- [9] R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, and M. Ilegems, Phys. Rev.B., vol. 4, p. 1211, 1971.
- [10] K. Horino, A. Kuramata, K. Domen, R. Soejima, and T. Tanahashi. Int. Symposium on Blue Laser and Light Emitting Diodes, p. 530, 1996.
- [11] K. Domen, K. Horino, A. Kuramata, and T. Tanahashi, 15th IEEE Int. Semiconductor Laser Conference Digest, p. 149, 1996.
- [12] K. Domen, K. Horino, A. Kuramata, and T. Tanahashi, IEEE J. Select. Top. Quantum Electron., vol. 3, p. 450, 1997.
- [13] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, and K. H. Ploog, Nature (London), vol. 406, p.865, 2000.
- [14] Y. J. Sun, O. Brandt, M. Ramsteiner, H. T. Grahn, and K. H. Ploog, Appl. Phys. Lett., vol. 82, p.3850, 2003.
- [15] B. Rau, P. Waltereit, O. Brandt, M. Ramsteiner, K. H. Ploog, J. Puls, and F. Henneberger, Appl. Phys. Lett., vol. 77, p. 3343, 2000.
- [16] T. Koida, S. F. Chichibu, T. Sota, M. D. Craven, B. A. Haskell, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett., vol. 84, p. 3768, 2004.
- [17] K. B. Nam, J. Li, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, Appl. Phys. Lett., vol. 84, p. 5264, 2004.

- [18] A. Chitnis, C. Chen, V. Adivarahan, M. Shatalov, E. Kuokstis, V. Mandavilli, J. Yang, and M. A. Khan, Appl. Phys. Lett., vol. 84, p. 3663, 2004.
- [19] A. Chakraborty, B. A. Haskell, S. Keller, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and U. K. Mishra, Appl. Phys. Lett., vol. 85, p. 5143, 2004.
- [20] A. Chakraborty, B. A. Haskell, S. Keller, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and U. K. Mishra, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 44, p. 173, 2005.
- [21] N. F. Gardner, J. C. Kim, J. J. Wierer, Y. C. Shen, and M. R. Krames, Appl. Phys. Lett., vol. 86, p. 111101, 2005.
- [22] H. Masui, A. Chakraborty, B. A. Haskell, U. K. Mishra, J. S. Speck, S. Nakamura, and S. P. DenBaars, Jpn. J. Appl. Phys.,vol. 44, p. 1329, 2005.
- [23] R. Sharma, P. M. Pattison, H. Masui, R. M. Farrell, T. J.Baker, B. A. Haskell, F. Wu, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett., vol. 87, p. 231110, 2005.
- [24] H. Masui, T. J. Baker, M. Iza, H. Zhong, S. Nakamura, and S. P. DenBaars, J. Appl. Phys., vol. 100, p. 113109, 2006.
- [25] S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, B. A. Haskell, A. Chakraborty, T. Koyama, P. T. Fini, S. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, U. K. Mishra, S. Nakamura, S. Yamaguchi, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, J. Han, and T. Sota, Nat. Mater., vol. 5, p. 810, 2006.
- [26] Y. Honda, Y. Iyechika, T. Maeda, H. Miyakei and K. Hiramatsui, Jpn.J.Appl. Phys. vol. 40, pp. L309–L312,2001
- [27] N. Nanhui, W. Huaibing, L. Jianping, L. Naixin, X. Yanhui, H. Jun, D. Jun, S. Guangdi, Solid-State Electronics, vol.51, p. 860, 2007.
- [28] T. Onuma, H. Amaike, M. Kubota, K. Okamoto, H. Ohta, J. Ichihara, H. Takasu, and S. F. Chichibu, Appl. Phys. Lett., vol. 91, p. 181903, 2007.
- [29] H. Masui, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 57, p._88, 2010.
- [30] H. Masui, H. Yamada, K. Iso, S. Nakamura and S. DenBaars, J. Phys. D: Appl.
 - Phys. Vol. 41, p. 225104, 2008
- [31] P. Waltereit, O. Brandt, M. Ramsteiner, R. Uecker, P. Reiche, K. H. Ploog, J. Cryst. Growth, vol. 218, p. 143, 2000.

- [32] Y. J. Sun, O. Brandt, S. Cronenberg, S. Dhar, H. T. Grahn, and K. H. Ploog Phys. Rev. B., vol. 67, p.041306, 2003.
- [33] B. A. Haskell, A. Chakraborty, F. Wu, H. Sasano, P.I T. Fini, S. P. Denbaars, J. S. Speck, S. Nakamura, J. Electron. Mater., vol. 34, p. 357, 2005.
- [34] A. Chakraborty, B. A. Haskell, S. Keller, J. S. Speck, S. P. Denbaars, S. Nakamura and U. K. Mishra, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 44, p.173, 2005.
- [35] J. Suda, M. Horita, R. Armitage, and T. Kimoto, J. Cryst. Growth, vol. 301, p.410, 2007.
- [36] T. Nagai, T. Kawashima, M. Imura, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, and I. Akasaki, J. Cryst. Growth, vol. 298, p. 288, 2006.
- [37] B. Imer, F. Wu, M. D. Craven, J. S. Speck and S. P. DenBaars, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 45, p. 8644, 2006.
- [38] M. C. Schmidt, K. C. Kim, H. Sato, N. Fellows, H. Masui,S. Nakamura, S. P. Denbaars, and J. S. Speck, Jpn. J. Appl. Phys.,vol. 46, p. 126, 2007.
- [39] K. Ueno, A. Kobayashi, J. Ohta, H. Fujioka, H. Amanai, S. Nagao, and H. Horie, Appl. Phys. Lett., vol. 91, p. 081915, 2007.
- [40] G. Koblmüller, A. Hirai, F. Wu, C. S. Gallinat, G. D. Metcalfe, H. Shen, M. Wraback, and J. S. Speck, Appl. Phys. Lett., vol. 93, p. 171902, 2008.
- [41] T. Wei, R. Duan, J. Wang, J. Li, Z. Huo, J. Yang, and Y. Zeng, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 47, p. 3346, 2008.
- [42] R. Armitage and H. Hirayama, Appl. Phys. Lett., vol. 92, p. 092121, 2008.
- [43] M. C. Chou, D. R. Hang, L. Chang, C. Chen, W. F, Yang, C. A. Li, and J. J. Wu, J. Appl. Phys., vol. 107, p. 013502, 2009.
- [44] T. Zhu, D. Martin, and N. Grandjean, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 48, p. 020226, 2009.
- [45] Q. Sun, C. D. Yerino, Y. Zhang, Y. S. Cho, S. Y. Kwon, B. H. Kong, H. K. Cho, I. H. Lee, J. Han, J. Cryst. Growth, vol. 311, p. 3824, 2009.
- [46] X. Ni, M. Wu, J. Lee, X. Li, A. A. Baski, Ü. Özgür, and H. Morkoç, Appl. Phys. Lett., vol. 95, p. 111102, 2009.
- [47] K.Okuno, Y. Saito, S. Boyama, N. Nakada, S. Nitta, R. G. Tohmon, Y. Ushida, and N. Shibata, Appl. Phys. Express, vol. 2, p. 031002, 2009.

- [48] Y. Saito, K. Okuno, S. Boyama, N. Nakada, S. Nitta, Y. Ushida, and N. Shibata, Appl. Phys. Express, vol. 2, p. 041001, 2009.
- [49] N. Okada, Y. Kawashima, K. Tadatomo, Phys. Stat. Sol. (a), vol. 206, p. 1164, 2009.
- [50] G. Li, S. J. Shih and Z. Fu, Chemical Communications, vol. 46, p. 1206, 2010.